

13



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 54 085 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 100 54 085.6  
⑳ Anmeldetag: 31. 10. 2000  
㉑ Offenlegungstag: 16. 5. 2002

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 G 65/28**  
C 08 G 65/32  
C 07 C 41/03  
C 07 C 43/13  
C 08 G 18/06  
C 07 B 41/12  
C 07 C 69/54

DE 100 54 085 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Dinsch, Stefan, 01993 Schipkau, DE; Winkler,  
Jürgen, 01987 Schwarzheide, DE; Höppner, Gerd,  
01987 Schwarzheide, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen durch katalysierte Alkoxylierung von Hydroxylgruppen enthaltenden Substanzen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Startersubstanz oder das Startergemisch, enthaltend mindestens eine Verbindung mit 2 bis 5 Hydroxylgruppen, auf eine Starttemperatur von 30 bis 100°C erhitzt und danach mit einer solchen Menge Alkylenoxid zur Reaktion gebracht wird, bis eine Reaktionstemperatur von 90 bis 160°C erreicht ist. Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die nach diesem Verfahren hergestellten Polyetherole selbst sowie deren Verwendung zur Herstellung von PUR sowie für Veresterungen mit ungesättigten Carbonsäuren.

DE 100 54 085 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen durch katalysierte Alkoxylierung von Hydroxylgruppen enthaltenden Substanzen sowie die Verwendung dieser Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen (PUR), insbesondere PUR-Hartschaumstoffen, oder für Veresterungen mit ungesättigten Carbonsäuren.

[0002] Die Herstellung von Polyetherolen nach der anionischen Polymerisation ist seit langem bekannt.

[0003] Näheres hierzu kann beispielsweise dem Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag, München, 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen, sowie 2. Auflage 1983 und 3. Auflage 1993, herausgegeben von Dr. G. Oertel, entnommen werden.

[0004] Die bekannten technischen Verfahren beschreiben die Umsetzung von wasserstoffaciden Verbindungen oder Gemischen solcher Verbindungen mit Alkylenoxiden, indem in einem Druckreaktor Startsubstanzen vorgelegt und auf eine bestimmte, der Startreaktion entsprechende Temperatur gebracht werden. Dies erfolgt in der Regel durch Wärmezuführung über eine Mantelheizung oder auch mit Hilfe von Wärmetauschereinheiten, durch die die Vorlage und auch die Alkylenoxide über ein Kreislaufsystem gefördert und temperiert werden. Nach Erreichen der Starttemperatur, die je nach Startertyp variiert werden muss, beginnt die Alkoxylierung mit einem oder mehreren Alkylenoxiden. Mit der Einleitung dieses Prozesses läuft eine exotherme Reaktion ab. Die dabei frei werdende Wärmemenge wird in der Regel über den Reaktormantel oder Wärmetauschereinheiten abgeführt, um eine obere Begrenzung der Reaktionstemperatur einzustellen.

[0005] Von besonderem Interesse ist die Startphase einer Reaktion von wasserstoffaciden Verbindungen, wenn Startsubstanzen wie Glycerin oder Trimethylolpropan benötigt werden, die unter entsprechenden thermischen Bedingungen Nebenreaktionen eingehen, die zur Erhöhung der Säurezahlen führen, oder wenn feste Startsubstanzen, wie Pentaerythrit, beteiligt sind, die im Rührreaktor als Schicht an der Reaktorwand den Wärmeübergang stark reduzieren und damit eine homogene Wärmeverteilung im vorgelegten Starter oder Startergemisch verhindern. In diesen Fällen sind lokale Überhitzungen an den Grenzflächen nicht auszuschließen, die zu thermischen Schädigungen der Startermoleküle führen können.

[0006] Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen auf Basis von Glykolen, wie Ethylen-, Propylen- und Butylenglykolen und ihrer Kondensate, von Triolen, wie Glycerin oder Trimethylolpropan, oder von z. B. Pentaerythrit benötigen für die Alkoxylierung eine Erwärmung des Starters auf eine Starttemperatur von ca. 90 bis 120°C. Um diese Ausgangsphase zu erreichen, werden über Grenzflächen Temperaturen übertragen. Der Wärmeübergang ist jedoch erst effektiv, wenn Heiztemperaturen von ca. 120 bis 140°C und höher über diese Grenzflächen auf das Reaktionsgemisch am Anfang der Alkoxylierung übertragen werden. Solche Temperaturen sind jedoch in der Lage, Startsubstanzen thermisch zu schädigen, Nebenreaktionen hervorzurufen und z. B. Säurezahlen empfindlich zu erhöhen. Dieser Effekt tritt insbesondere an den Grenzflächen der Wärmeübertragung auf.

[0007] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen zu entwickeln, bei dem die Problematik der Wärmeübergänge an den Grenzflächen nicht auftritt. Das Verfahren soll eine Temperaturbelastung der Startsubstanzen vor Beginn und am Anfang der Alkoxylierung minimieren, lokale Überhitzungen

vermeiden und Nebenreaktionen weitestgehend zurückdrängen.

[0008] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass zur Herstellung der Polyetherole die Startersubstanz oder das Startergemisch, enthaltend mindestens eine Verbindung mit 2 bis 5 Hydroxylgruppen, insbesondere mindestens ein Diol, Triol oder Tetrol, auf eine Starttemperatur von 30 bis 100°C erhitzt und danach mit einer solchen Menge Alkylenoxid zur Reaktion gebracht wird, bis eine Reaktionstemperatur von 90 bis 160°C erreicht ist.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen durch katalysierte Alkoxylierung von Hydroxylgruppen enthaltenden Substanzen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Startersubstanz oder das Startergemisch, enthaltend mindestens eine Verbindung mit 2 bis 5 Hydroxylgruppen, auf eine Starttemperatur von 30 bis 100°C erhitzt und danach mit einer solchen Menge Alkylenoxid zur Reaktion gebracht wird, bis eine Reaktionstemperatur von 90 bis 160°C erreicht ist.

[0010] Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die nach diesem Verfahren hergestellten Polyetherole selbst sowie deren Verwendung zur Herstellung von PUR und für Veresterungen mit ungesättigten Carbonsäuren.

[0011] Es wurde gefunden, dass die oben beschriebenen nachteiligen Wirkungen vermieden werden können, indem man die Exothermie der Alkoxylierungsreaktion nutzt, um die empfindliche Startphase in Gang zu bringen und die gewollte optimale Reaktionstemperatur quasi von innen heraus zu erreichen.

[0012] Erfindungsgemäß wird dazu der Starter bzw. das Startergemisch zunächst auf eine erforderliche Starttemperatur erhitzt, die für das Anspringen der Reaktion notwendig ist, und danach mit einer solchen Menge Alkylenoxid zur Reaktion gebracht, bis die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht ist. Auf diesem Wege ist es möglich, die Alkoxylierung zu starten und durch Regelung der Zugabe des Alkylenoxids in die Nähe der gewünschten Reaktionstemperatur zu bringen.

[0013] Als Startersubstanzen werden erfindungsgemäß Verbindungen mit 2 bis 5 Hydroxylgruppen eingesetzt. Vorzugsweise enthalten die Starter ausschließlich Hydroxylgruppen als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen. Insbesondere kommen damit alle Di-, Tri- und Tetrole in Frage. Vorteilhafterweise werden für dieses Verfahren eingesetzt Triole, wie Glycerin oder Trimethylolpropan, Diole, wie Ethylen-, Propylen- und Butylenglykole, bzw. höhere Kondensate aus diesen Verbindungen, oder Pentaerythrit enthaltende Gemische mit flüssigen Costartern, wie beispielsweise Glykolen, Glycerin oder flüssigen Alkoxyaten.

[0014] Die genannten Starterverbindungen und Costarter können einzeln oder in beliebigen Gemischen davon eingesetzt werden.

[0015] Neben den erfindungsgemäß einzusetzenden Starterverbindungen können in untergeordneten Mengen auch alle anderen üblicherweise für die entsprechenden Anwendungen einsetzbaren Starter mitverwendet werden.

[0016] Die erforderliche Starttemperatur liegt erfindungsgemäß bei 30 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C. Bei Einsatz von flüssigen Di-, Tri- und Tetrolen kann die Starttemperatur in den unteren Bereichen, insbesondere bei 30 bis 70°C, liegen. Bei Verwendung von beispielsweise Pentaerythrit werden Starttemperaturen von 70 bis 100°C erforderlich.

[0017] Das mittels Rührwerk vermischte Startergemisch wird durch die Zugabe einer ausgewogenen Menge Alkylenoxid verdünnt und homogen vermischt. Die einsetzende exotherme Reaktion beginnt unter Rühren die Gesamttemperatur aufzuheizen.

[0018] Die erforderliche Menge an Alkylenoxid hängt ab von der Menge und der Zusammensetzung des Startergemisches, von der eingetragenen Rührwerksleistung bei der Durchmischung und von der Katalyse der Reaktion sowie von den Sicherheitsparametern für die Alkylenoxide.

[0019] Vorteilhafterweise beträgt die Menge an Alkylenoxid, die nach Erreichen der Starttemperatur dem Startergemisch zugegeben wird, 15 bis 400 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge Starter bzw. Startergemisch.

[0020] Vorzugsweise werden für die Alkoxylierungsreaktion niedere Alkylenoxide, vorteilhafterweise Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, eingesetzt. Die Alkylenoxide werden dabei einzeln, im Block nacheinander oder in Form eines statistischen Gemisches angelagert. Insbesondere wenn das Polyetherol in Hartschaumstoffsystemen eingesetzt werden soll, wird die Verwendung von Propylenoxid allein oder nach Ethylenoxid als hinreichend großer Endblock für eine Minimierung der Gehalte an primären Hydroxylgruppen besonders bevorzugt. Im Gegensatz dazu werden vorzugsweise Ethylenoxid-Endblöcke zur Erzielung hoher Gehalte an primären OH-Gruppen eingesetzt, um z. B. Veresterungen mit ungesättigten Carbonsäuren vorteilhaft durchführen zu können.

[0021] Die Alkoxylierung wird auf bekannte Art und Weise katalysiert, vorzugsweise mit basischen Katalysatoren, wie Aminen oder Erdalkali- bzw. Alkalihydroxiden. Besonders bevorzugt wird Kaliumhydroxid als Katalysator eingesetzt. Der Katalysator wird dem Startergemisch bei der Vorlage in den Reaktor zugegeben. Abhängig vom Starter oder Startergemisch und vom zu erreichenden Molekulargewicht der Polyole beträgt die Alkalität der Polyetherpolyole 0,05 bis 0,6% KOH, bei speziellen Vopolymeren sind Alkalitäten bis zu 6% KOH möglich.

[0022] Eine gute Durchmischung der Reaktionspartner ermöglicht eine milde, homogene chemische Umsetzung und garantiert die angestrebte gleichmäßige Wärmeverteilung im Gemisch. So werden hindernde Wärmeübergänge an der Reaktorwandung, zu heiße Grenzflächen und damit nicht gewollte Nebenreaktionen vermieden.

[0023] Die Nutzung der Exothermie der Alkoxylierungsreaktion als Wärmequelle für das Erhitzen einer Startermischung und des sich bildenden Alkoxylates bis zur gewünschten Reaktionstemperatur bewirkt eine gleichmäßige Erwärmung des Reaktionsgemisches im Gemisch selbst. Es ist in der Regel keine zusätzliche äußere Wärmezuführung notwendig. Die Reaktionstemperatur liegt erfindungsgemäß zwischen 90 und 160°, vorzugsweise bei 100 bis 140°C.

[0024] Mit dem Erreichen der Reaktionstemperatur wird die weitere Alkoxylierung des Reaktionsgemisches unter Wärmeabführung über die Reaktormantelkühlung oder über entsprechende Wärmetauschereinheiten fortgesetzt und bis zum gewünschten mittleren Molekulargewicht des Polyetherols weitergeführt.

[0025] Die Zugabe weiteren Alkylenoxids bis zum Erreichen der Gesamtalkylenoxidmenge erfolgt dabei vorzugsweise in mehreren Phasen, insbesondere in bis zu drei Phasen. Hierbei ist es zweckmäßig, die Dosiergeschwindigkeit so zu wählen, dass ein Reaktorinnendruck entsprechend Sicherheitsrichtlinien nicht überschritten wird.

[0026] Nach einer vorteilhaften Verfahrensvariante wird der Starter bzw. das Startergemisch im Reaktor vorgelegt und Katalysator zugegeben. Das Gemisch wird unter ständigem Durchmischen auf eine Temperatur von 30 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, gebracht. Danach erfolgt die Zugabe des Alkylenoxids in einer Menge, die 15 bis 400 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Starters bzw. des Startergemisches, beträgt. Die Exothermie der Alkoxylierungsreaktion führt die Temperatur auf Werte von 90 bis

120°C. Durch weitere Alkylenoxidzugabe in einer zweiten oder gar dritten Stufe wird, ebenfalls durch exotherme Reaktion, die Temperatur ggf. auf max. 160°C, vorzugsweise 130°C, gebracht. Starter und niedrig alkoxylierte Produkte sind gegenüber höheren Temperaturen empfindlicher als höhermolekulare, so dass Temperatursteigerungen möglich und von Fall zu Fall zweckmäßig sind, gleichfalls bestimmt die Struktur die thermische Belastbarkeit. Die gewünschte Temperatur wird beibehalten, indem bei weiterer Alkoxylierung die entstehende Wärmemenge abgeführt wird.

[0027] Nach Abschluss der Alkylenoxidanlagerung wird das Rohpolyetherol auf bekannte Art und Weise vom Katalysator getrennt, z. B. durch Säureneutralisation, Vakuumdestillation und Filtration.

[0028] Die so hergestellten Polyetherole können gegebenenfalls durch übliche Verfahren, wie beispielsweise extraktive bzw. sorptive Behandlungen mit festen Sorptionsmitteln bzw. mit Extraktionsmitteln, weiter gereinigt werden, zur Erreichung der erfindungsgemäßen Ziele ist dies aber nicht erforderlich.

[0029] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hochfunktionellen Polyetherole liegen im Molekulargewichtsbereich von 136 bis 8000 g/mol. Sie weisen eine Funktionalität von 2 bis 5 auf. Die Polyetherole sind farblos oder sehr hell. Sie besitzen einen geringen Anteil an Nebenprodukten und weisen abgesenkte Säurezahlen auf.

[0030] Die erfindungsgemäße Verfahrensweise bewirkt, dass eine sehr gleichmäßige Reaktionsführung möglich ist, die in hohem Maße reproduzierbar abläuft. Damit wird eine hohe Vergleichbarkeit der Chargen erreicht, die in den einzelnen Anwendungsbereichen zu stabilen Produktqualitäten führt.

[0031] Neben den erreichten qualitativen Verbesserungen der Polyetherole im Vergleich zu herkömmlich hergestellten ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin vorteilhaft, dass der Energieaufwand gesenkt und die Reaktionszeit, beispielsweise durch entfallende Heizzeiten, verkürzt werden können. Damit wird die Raum-Zeit-Ausbeute positiv beeinflusst.

[0032] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherole werden vorrangig zur Herstellung von PUR eingesetzt. Besonders vorteilhaft sind Anwendungen im PUR-Hartschaumstoffbereich, aber auch bei thermoplastischen PUR, Coutings, Klebern, Weich-, Halbhart- oder Integralschaumstoffen.

[0033] Die Herstellung der PUR erfolgt in üblicher Weise durch Umsetzung der erfindungsgemäß hergestellten Polyetherole, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, mit organischen und/oder modifizierten organischen Polysocyanaten und gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von Treibmitteln, Katalysatoren sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.

[0034] Nähere Angaben über die einsetzbaren Ausgangsstoffe sowie über die PUR-Herstellung sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J. H. Saunders und K. C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem oben zitierten Kunststoffhandbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag München, Wien, 1. bis 3. Auflage, zu entnehmen.

[0035] Weiterhin sind die erfindungsgemäß hergestellten Polyetherole geeignete Ausgangsstoffe für Veresterungen mit ungesättigten Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure. Derartige ungesättigte Ester werden durch Polymerisation zu hochwertigen Beschichtungen verarbeitet.

[0036] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden

Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne jedoch hierdurch eine entsprechende Eingrenzung vorzunehmen.

#### Beispiel 1

[0037] In einen 600 l-Druckreaktor mit Rührwerk, außenliegendem Wärmetauscher mit Heiz- und Kühlmöglichkeit sowie Dosiereinrichtungen wurden unter Rühren 296 kg Trimethylolpropan (heiß/flüssig) und 0,333 kg Ätzkali dosiert und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt und gut durchmischt. Die Temperatur des Heizmediums betrug dabei maximal 90°C. Nach Erreichen von 80°C im Startergemisch begann die Zugabe von 45,7 kg Ethylenoxid mit einer Dosiergeschwindigkeit von 18,5 kg/h. Durch die Zugabe des Ethylenoxids erhöhte sich die Reaktionstemperatur auf 118°C. Anschließend wurden in einer zweiten Phase mit einer Dosiergeschwindigkeit von 18,5 kg/h weitere 254 kg Ethylenoxid zugegeben, wobei die Dosiergeschwindigkeit im Zeitraum von 25 min auf 84,5 kg erhöht wurde. Die Reaktionstemperatur stieg weiter an und wurde bei 130°C gehalten.

[0038] Das entstandene Rohpolyetherol wurde hydrolysiert, mit Phosphorsäure neutralisiert und anschließend vakuumdestilliert und filtriert.

[0039] Das erhaltene Polyetherol wies folgende Kennzahlen auf:

OH-Zahl: 605 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 647 mPa · s

pH-Wert: 8,1

Wassergehalt: 0,03 Gew.-%

Farbzahl: 12 Pt/Co.

#### Beispiel 2

[0040] In einen 600 l-Druckreaktor mit Rührwerk, außenliegendem Wärmetauscher mit Heiz- und Kühlmöglichkeit sowie Dosiereinrichtungen wurden unter Rühren 129,5 kg Glycerin und 2,70 kg 48%ige wässrige Kalilauge dosiert und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt, gut durchmischt und vakuumdestilliert. Die Temperatur des Heizmediums betrug dabei maximal 90°C. Nach Erreichen von 80°C im Startergemisch begann die Zugabe von 67,2 kg Propylenoxid mit einer Dosiergeschwindigkeit von 17,5 kg/h. Durch die Zugabe des Propylenoxids erhöhte sich die Reaktionstemperatur auf 116°C. Anschließend wurden in einer zweiten Phase mit einer Dosiergeschwindigkeit von 17,5 kg/h weitere 394,8 kg Propylenoxid zugegeben, wobei die Dosiergeschwindigkeit im Zeitraum von 25 min auf 94,5 kg/h erhöht wurde. Die Reaktionstemperatur stieg dabei weiter an und wurde bei 120°C gehalten.

[0041] Das entstandene Rohpolyetherol wurde hydrolysiert, mit Phosphorsäure neutralisiert und anschließend vakuumdestilliert und filtriert.

[0042] Das erhaltene Polyetherol wies folgende Kennzahlen auf:

OH-Zahl: 402 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 369 mPa · s

pH-Wert: 7,7

Wassergehalt: 0,05 Gew.-%

Farbzahl: 8 Pt/Co.

#### Beispiel 3

[0043] In einen 600 l-Druckreaktor mit Rührwerk, außenliegendem Wärmetauscher mit Heiz- und Kühlmöglichkeit sowie Dosiereinrichtungen wurden unter Rühren 65,4 kg des Produktes aus Beispiel 1 und 0,326 kg Ätzkali dosiert und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt und gut

durchmischt. Die Temperatur des Heizmediums betrug dabei maximal 100°C. Nach Erreichen von 80°C im Startergemisch wurden unter Rühren 198,0 kg Pentaerythrit zugegeben und 75,0 kg Ethylenoxid mit einer Dosiergeschwindigkeit von 30,0 kg/h dosiert. Durch die Zugabe des Ethylenoxids erhöhte sich die Reaktionstemperatur auf 118°C. Anschließend wurden in einer zweiten Phase mit einer Dosiergeschwindigkeit von 35,0 kg/h weitere 80,0 kg Ethylenoxid zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf 140°C erhöht wurde. Schließlich wurden weitere 171 kg Ethylenoxid mit 45,0 kg/h zudosiert. Die Reaktionstemperatur wurde bei 145°C gehalten.

[0044] Das entstandene Rohpolyetherol wurde hydrolysiert, mit Phosphorsäure neutralisiert und anschließend vakuumdestilliert und filtriert.

[0045] Das erhaltene Polyetherol wies folgende Kennzahlen auf:

OH-Zahl: 611 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 1120 mPa · s

pH-Wert: 7,9

Wassergehalt: 0,07 Gew.-%

Farbzahl: 23 Pt/Co.

#### Beispiel 4

[0046] In einen 600 l-Druckreaktor mit Rührwerk, außenliegendem Wärmetauscher mit Heiz- und Kühlmöglichkeit sowie Dosiereinrichtungen wurden unter Rühren 27,1 kg Monoethylenglykol und 2,99 kg 48%ige wässrige Kalilauge dosiert und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt, gut durchmischt. Die Temperatur des Heizmediums betrug dabei maximal 90°C. Nach Erreichen von 80°C im Startergemisch begann die Zugabe von 106,8 kg Propylenoxid mit einer Dosiergeschwindigkeit von 13,5 kg/h. Durch die Zugabe des Propylenoxids erhöhte sich die Reaktionstemperatur auf 105°C. Anschließend wurden in einer zweiten Phase mit einer Dosiergeschwindigkeit von 13,5 kg/h weitere 460,0 kg Propylenoxid zugegeben, wobei die Dosiergeschwindigkeit im Zeitraum von 25 min auf 23,9 kg/h erhöht wurde. Die Reaktionstemperatur stieg dabei weiter an und wurde bei 110°C gehalten.

[0047] Das entstandene Rohpolyetherol wurde hydrolysiert, mit Phosphorsäure neutralisiert und anschließend vakuumdestilliert und filtriert.

[0048] Das erhaltene Polyetherol wies folgende Kennzahlen auf:

OH-Zahl: 106 mg KOH/g

Viskosität bei 25°C: 157 mPa · s

pH-Wert: 6,9

Wassergehalt: 0,04 Gew.-%

Farbzahl: 7 Pt/Co.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen durch katalysierte Alkoxylierung von Hydroxylgruppen enthaltenden Substanzen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Startersubstanz oder das Startergemisch, enthaltend mindestens eine Verbindung mit 2 bis 5 Hydroxylgruppen, auf eine Starttemperatur von 30 bis 100°C erhitzt und danach mit einer solchen Menge Alkylenoxid zur Reaktion gebracht werden, bis eine Reaktionstemperatur von 90 bis 160°C erreicht ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Startersubstanzen ausschließlich Hydroxylgruppen als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, dass als Startersubstanz mindestens ein Diol, Triol oder Tetrol eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Alkylenoxid, die nach Erreichen der Starttemperatur der Startersubstanz oder dem Startergemisch zugegeben wird, 15 bis 400 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge Starter oder Startergemisch, beträgt. 5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe weiterer Alkylenoxidemengen in mehreren Phasen erfolgt. 10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Starttemperatur 60 bis 90°C beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Exothermie erreichte Reaktionstemperatur der Alkoxylierung 100 bis 140°C beträgt. 15

8. Polyetherole, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 7. 20

9. Polyetherole gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie mittlere Molekulargewichte von 136 bis 8000 g/mol aufweisen.

10. Verwendung der Polyetherole gemäß Anspruch 8 oder 9 zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethanhartschaumstoffen. 25

11. Verwendung der Polyetherole gemäß Anspruch 8 oder 9 für Veresterungen mit ungesättigten Carbonsäuren. 30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

13a

<p><b>2002-584600/63</b>      A25 G02 (A82)      <b>BADI 2000.10.31</b>  <b>BASF AG</b>      *DE 10054085-A1  2000.10.31 2000-1054085(+2000DE-1054085) (2002.05.16) C08G  65/28, C07B 41/12, C07C 41/03, 43/13, C08G 65/32, C07C 69/54,  C08G 18/06</p> <p><b>Preparation of hydroxyl-containing polyetherols used in  polyurethane production comprises catalytically alkoxyating a  hydroxyl-containing compound</b>  <b>C2002-165433</b>  Addnl. Data: DINSCH S, WINKLER J, HOEPPNER G</p>	<p>A(12-B1K, 12-S2D) G(2-A2H)</p>
<p><b>NOVELTY</b>  Preparation of hydroxyl-containing polyetherols by catalytically  alkoxylation comprises heating a starter compound mixture containing  2-5 hydroxyl groups to 30-100°C followed by reaction with alkylene  oxides at 90-160°C.</p> <p><b>DETAILED DESCRIPTION</b>  Preparation of hydroxyl-containing polyetherols by catalytically  alkoxylation comprises heating a starter compound mixture containing  2-5 hydroxyl groups to 30-100°C followed by reaction with alkylene  oxides at 90-160°C. An INDEPENDENT CLAIM is included for the  obtained polyetherols.</p>	<p><b>USE</b>  For the production of polyurethanes, particularly foams (claimed)  used for coatings, adhesives and soft, hard and integral foams.</p> <p><b>ADVANTAGE</b>  The energy consumption is lower, the heat stability and stability  are high, the amount of by-products and the acid number are reduced  and the space-time yield is improved.</p> <p><b>EXAMPLE</b>  129.5 kg glycerin and 2.70 kg 48% caustic potassium were heated  to 80°C, followed by the addition of 67.2 kg propylene oxide at 17.5  kg/hour, heating to 116°C and adding 394.8 propylene oxide at 17.5  kg/hour. The obtained polymer was neutralized and had an OH  number of 402 mg KOH/g, a viscosity at 25°C of 369 mPas and a  color value of 8 Pt/Co.</p> <p><b>TECHNOLOGY FOCUS</b>      DE 10054085-A+</p>

Polymers - Preferred Materials: The average mol. wt. of the polyetherols is 136-8000 (claimed). The starter material contains NCO-reactive groups and is preferably a diol, triol or tetrol, and the alkylene oxides are used at 15-400 wt.% of the starter mixture (claimed). Preferred Process: The initial temperature is 60-90°C and the alkoxylation temperature is 100-140°C (claimed).  
(5pp2522DwgNo.0/0)

DE 10054085-A